

AB JP 08133832 A UPAB: 19960808

The dielectric oxide particle has a ratio of D/A at most 0.7; where D is the thickness of the dielectric oxide particle; A is the square root of the area of the plate in the particle contg. Ba, Ti and rare earth element as major constituents.

ADVANTAGE - The particle provides dielectric anisotropy.

Dwg.0/2

JP08208226

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1996-261535 [27] WPIDS

DNN N1996-220021 DNC C1996-082820

TI Double metal oxide prodn., for use in mfg. filters, pigments, etc. - by calcining mixt. of simple oxide of metal, e.g. lithium, sodium, potassium, etc., and simple oxide, e.g. aluminium, etc..

DC E37 G01 L02 L03 U11 V01 V06

IN SAEGUSA, K

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 5

PI EP 714850 A2 19960605 (199627)\* EN 13p

R: DE FR GB

EP 714850 A3 19960612 (199632)

~~JP 08208226~~ A 19960813 (199642) 12p <--

US 5846505 A 19981208 (199905)

EP 714850 B1 19990728 (199934) EN

R: DE FR GB

DE 69511050 E 19990902 (199942)

ADT EP 714850 A2 EP 1995-118800 19951129; EP 714850 A3 EP 1995-118800

19951129; JP 08208226 A JP 1995-328256 19951122; US 5846505 A US

1995-565104 19951130; EP 714850 B1 EP 1995-118800 19951129; DE 69511050 E

DE 1995-611050 19951129, EP 1995-118800 19951129

FDT DE 69511050 E Based on EP 714850

PRAI JP 1994-323490 19941130

AN 1996-261535 [27] WPIDS

AB EP 714850 A UPAB: 19960710

Double metal oxide (I) with formula  $XMO_3$  where X is Li, Na, K, Pb, Ba, Mg, Ca, Sr, La, Y and/or Bi and M is Al, Mn, Ti, Zr, Sn, Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta and/or W is obtd. by calcining either a mixt. of simple oxides or amorphous double oxides of X and M or precursors in the presence of I2 and/or HI.

USE - (I) are used in mfg. fillers, pigments, piezoelectric composites, ceramic capacitors, frequency filters, pressure sensors, ultrasonic wave detectors etc..

ADVANTAGE - (I) has narrow particle size distribution and contains

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133832

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46				
H 0 1 B 3/00		Z		
	3/12	3 0 3		
H 0 1 P 7/10				
			C 0 4 B 35/ 46	D
			審査請求 未請求 請求項の数1	書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-305316

(22) 出願日 平成6年(1994)11月4日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 木村 隆幸

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 三好 和弘

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 橋本 和生

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

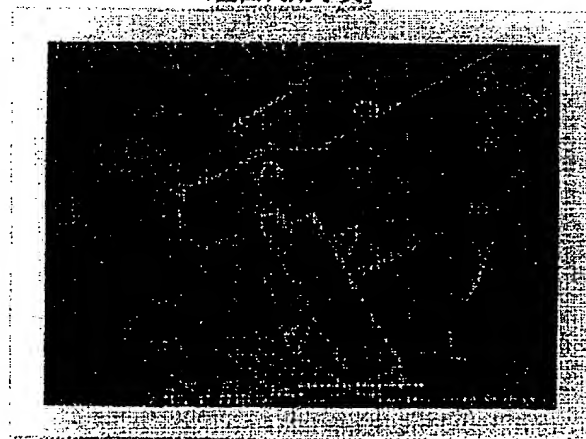
(54) 【発明の名称】 板状酸化物誘電体粒子

(57) 【要約】

【目的】 本発明で得られる板状酸化物誘電体粒子は、誘電特性に異方性のある材料を提供することができる

【構成】 バリウム、チタンおよび希土類元素を主成分とする板状酸化物誘電体粒子であり、該板状酸化物誘電体粒子の板の厚さをD、板の面の面積の平方根をAとしたとき、 $D/A$ が0.7以下であることを特徴とする板状酸化物誘電体粒子に関する。

図面代用写真



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリウム、チタンおよび希土類元素を主成分とする板状酸化物誘電体粒子であり、該板状酸化物誘電体粒子の板の厚さをD、板の面の面積の平方根をAとしたとき、 $D/A$ が0.7以下であることを特徴とする板状酸化物誘電体粒子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な板状の酸化物誘電体粒子に関する。板状酸化物誘電体粒子は異方的な形状を有することから、誘電特性に異方性のある新規な材料の原料として有用である。

【0002】

【従来技術およびその問題点】 従来、酸化物誘電体粉末は誘電体磁器を製造する原料や樹脂などと複合するための粉末原料として用いられている。また、バリウム、チタンおよび希土類元素からなる酸化物材料、例えばBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系[D. Kolar, et al., Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) pp. 346-348、特開昭60-35406号公報]などは、マイクロ波帯域において比誘電率 $\epsilon_r$ や無付加Qが大きく、共振周波数の温度係数 $\tau_f$ が0に近い誘電体材料であり、マイクロ波通信などの共振素子として重要である。

【0003】 しかしながら、上記の酸化物誘電体粉末の形状は粒状でありシート成形したような場合にも特性の異方性は見られず、その特性には限度があり、適用範囲も限定されていた。

【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、バリウム、チタンおよび希土類元素を主成分とする板状誘電体粒子からなり、該板状酸化物誘電体粒子の板の厚さをD、板の面の面積の平方根をAとしたとき、 $D/A$ が0.7以下であることを特徴とする板状酸化物誘電体粒子に関する。

【0005】 本発明で得られる酸化物誘電体粒子は板状であるため、シート状に成形するなどの成形方法を適用することにより、粒子を配向させて特性の2次元的異方性を有する材料を製造することができる。特に $D/A$ が0.5以下の場合には、さらに特性の2次元的異方性が高くなるので好ましい。

【0006】 さらに、前記板状酸化物誘電体粒子の $D/A$ が0.7以下、特に0.5以下で、且つ板面の形状が矩形状であるような場合には、シート成形物を積層するなどの成形方法を適用することにより、特性の3次元的異方性を有する材料を製造することが容易となるので好ましい。特に板面の平均長さをL、平均幅をWとしたとき、 $D/L$ が0.5以下、且つ $D/W$ が0.7以下の場合には、特性の3次元的異方性がさらに高められるので好ましい。特に、 $D/L$ が0.2以下、 $D/W$ が0.4

2

以下の場合には、特性がさらに高められるので好ましい。

【0007】 この様な異方性を有する板状酸化物誘電体粒子は、従来の異方性を有しない材料に比べ、誘電体磁器等の特性をより優れたものにすることができ、異方性を有する新規な誘電体材料を提供することができる。また、本発明の板状酸化物誘電体粒子は機械的強度を高めるための複合材料用原料としても使用することができる。

10 【0008】 本発明の板状酸化物誘電体粒子は、バリウム、チタンおよび希土類元素成分含有原料と溶融剤との混合物を900℃～1600℃の焼成温度で熱処理することにより製造することができる。

【0009】 本発明における板状酸化物誘電体粒子中のバリウム、チタンおよび希土類元素の組成比は特に限定されないが、希土類元素をRとし、組成式を $XBaO-yTiO_2-zR_2O_3$ （式中、x、y、zはモル比率であり、 $x+y+z=1$ である。）と表したとき、x、y、zの範囲を $0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.2$ とするのが誘電特性などの点から好ましい。

20 【0010】 本発明における希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScを挙げることができ、これら希土類元素の少なくとも1種が使用される。これら希土類元素のうち要求される誘電体の特性にもよるが、特にLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、DyおよびYなどが好ましい。

30 【0011】 バリウム成分の含有原料としては熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、バリウムの炭酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩およびギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩などを挙げることができる。

【0012】 チタン成分の含有原料としては熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、チタンの酸化物、水酸化物、オキシ酸化物、塩化物、硫酸塩、アルコキシドおよび有機酸塩などを挙げることができる。

40 【0013】 希土類元素成分の含有原料としては熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、希土類元素の酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩などを挙げることができる。

50 【0014】 本発明の板状酸化物誘電体粒子を製造する際に使用される溶融剤としては、熱処理時に溶融し、且つバリウム、チタンおよび希土類元素と選択的な反応を起こさないものが好ましく、例えばMg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属の塩化物、臭化物等のハロゲン化物塩および硫酸塩、あるいはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、E

3

r、Tm、Yb、Lu、Y、Scなどの希土類元素の塩化物、臭化物等のハロゲン化物および硫酸塩、およびこれらの水和物であり、これらの溶融剤の少なくとも1種が適宜選択使用される。

【0015】溶融剤の添加量は、目的とする板状酸化物誘電体粒子の組成および使用される溶融剤の種類によって異なるが、少なすぎると酸化物誘電体粒子が板状とならなかつたり、板状酸化物誘電体粒子同士の凝集が起りやすくなるので、その添加量はバリウム、チタンおよび希土類元素の主成分の酸化物換算重量に対して0.2 10 ～2倍量、特に0.5～2倍量が好ましい。

【0016】バリウム、チタン、希土類元素含有原料および溶融剤の混合方法としては、特に限定されず、乳鉢、ミキサー、ボールミル等を用いて混合する乾式法、バリウム、チタンおよび希土類元素含有原料と溶液状の溶融剤とを混合する湿式法が採用される。

【0017】バリウム、チタンおよび希土類元素成分含有原料と溶融剤との混合物の熱処理温度としては、組成によっても異なるが通常900℃～1600℃、好ましくは1000℃～1500℃である。熱処理温度が90 20 0℃未満では板状酸化物誘電体粒子が得られ難く、また1600℃を越えると不純物の生成が起りやすくなる。

【0018】溶融剤を含む反応生成物から板状酸化物誘電体粒子を単離するには、熱水や場合により熱塩酸、熱苛性ソーダなどを用いて洗浄し、溶融剤を除去した後水洗する。

【0019】また、本発明においては、要求される誘電体の特性に応じて第三成分、例えば、Mg、Ca、Sr等のIIA族元素、Zn等のIIB族元素、Al、Tl 30 等のIIIA族元素、Si、Ge、Pb等のIVA族元素、Zr、Hf等のIVB族元素、Sb、Bi等のVA族元素、Cr等のVIA族元素、Mn等のVII B族元素、Co、Ni等のVIII族元素等の少なくとも1種以上を含有させることができ、その含有量は、過度に添加量が多い場合には板状とならなかつたり、特性の低下をもたらすので、前記主成分に対して酸化物換算で25重量%以下が好ましい。

【0020】前記第三成分の含有原料としては熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、酸化物、水酸化物、オキシ酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、アルコキシドおよびギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩などが好ましい。

【0021】本発明の板状酸化物誘電体粒子の好適な製造法の一例を次に説明する。バリウム、チタン、希土類元素含有原料および所望により第三成分含有原料を各所定量秤量し、らいかい機等により粉碎、混合し、さらに溶融剤を所定量加えて混合する。この混合物をアルミナるつばに入れ、1000℃～1500℃で1時間から1 5 50 時間程度熱処理する。この熱処理物を冷却後、軽く粉

4

砕し、沸騰水にて洗浄することにより溶融剤を除去した後、ろ過、乾燥し、板状酸化物誘電体粒子を製造した。

【0022】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

表1に示す組成となるようにBaCO<sub>3</sub>粉末（レアメタリック社製）、TiO<sub>2</sub>粉末（東邦チタニウム社製）およびNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（日本イットリウム社製）を秤量し、さらに溶融剤として塩化バリウム二水和物粉末（BaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O；関東化学社製）をバリウム、チタンおよび希土類元素の主成分の酸化物換算重量に対して表1に示す重量%となるように秤量し、これらを乳鉢、乳棒を用いて1時間混合した。得られた混合物を表1の温度で1時間熱処理した。この反応生成物を冷却し、熱水洗浄することにより溶融剤を除去した後、濾過、乾燥し、淡青色で矩形状（ほぼ長方形板状）の板状酸化物誘電体粒子を得た。

【0023】エックス線回折法により結晶構造を調べた結果、マイクロ波誘電体として有用なBaNd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>結晶構造であった。また、TEM観察および電子線回折法により調べた結果、長方形板状体における長さ方向が結晶格子のc軸（3.85オングストローム）、幅方向がa軸（12.2オングストローム）、厚さ方向がb軸（22.3オングストローム）に一致した。得られた板状酸化物誘電体粒子の電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）を図1に示す。板状酸化物誘電体粒子の厚さDは0.1～1μm、粒子の板面の長さLは1～15μm、幅Wは0.5～10μm、粒子の板面の面積の平方根Aは0.3～1.3μmであり、平均のD/A、D/L、D/Wはそれぞれ0.03、0.02、0.04であった。その結果を表2に示す。

【0024】この板状酸化物誘電体粒子にバインダ、可塑剤、溶剤等を加えて混合し、ドクターブレード法によりシート状に成形し、それらを積層、加熱圧着し、空气中で焼結を行うことによりセラミックスを作製した。このセラミックスをシート成形方向（X軸方向）、積層方向（Z軸方向）、これらに垂直な方向（Y軸方向）の3つの方向に垂直な面の板状サンプルを切り出し、平行平板コンデンサを形成した後、インピーダンスアナライザにより静電容量を測定し比誘電率ε<sub>r</sub>（1MHz）を求めた。その結果、ε<sub>r</sub>は98（X軸方向）、78（Z軸方向）、63（Y軸方向）であり、3つの方向で大きな誘電異方性を有していた。

【0025】実施例2

表1記載のように製造条件をかえた以外は、実施例1と同様に製造し、白色の板状酸化物誘電体粒子を得た。エックス線回折により結晶構造を調べた結果、マイクロ波誘電体として有用なBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>結晶構造であった。この板状酸化物誘電体粒子の電子顕微鏡写真

5

(倍率: 5000倍)を図2に示す。板状酸化物誘電体粒子の厚さDは0.2~2 $\mu$ m、粒子の板面の長さLは2~20 $\mu$ m、幅Wは1.0~15 $\mu$ m、粒子の板面の面積の平方根Aは1.4~18 $\mu$ mであり、平均のD/A、D/L、D/Wはそれぞれ0.07、0.06、0.08であった。その結果を表2に示す。

## 【0026】実施例3~18

表1記載のように製造条件をかえた以外は、実施例1と同様に製造し板状酸化物誘電体粒子を得た。エックス線回折により結晶構造を調べた結果、何れの試料もマイク\*10

6

\*ロ波誘電体として有用なBaR<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub> (ただし、Rは希土類元素を表す。)結晶構造であった。なお、表1中、Pr-Oと表したのは他の希土類原料と比較しやすくするためにPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、すなわちPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の1/3の式量をPr原料としたものである。得られた板状酸化物誘電体粒子の厚さD、粒子の板面の長さL、幅W、粒子の板面の面積の平方根A、平均のD/A、D/L、D/Wを表2に示す。

## 【0027】

## 【表1】

実施例	組成比率 (モル比率)				第三成分 種類; 重量% wt%	溶融剤 添加量 wt%	熱処理 温度 ℃
	BaO	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R種類			
1	0.167	0.666	0.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
2	0.167	0.666	0.167	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
3	0.190	0.655	0.155	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
4	0.146	0.677	0.177	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
5	0.186	0.657	0.157	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
6	0.152	0.674	0.174	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
7	0.167	0.666	0.167	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
8	0.167	0.666	0.167	Pr-O	— —	150	1200
9	0.167	0.666	0.167	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— —	150	1200
10	0.167	0.666	0.167	混合	— —	150	1200
11	0.138	0.690	0.172	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO 5.49	150	1200
12	0.138	0.690	0.172	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub> 3.63	150	1200
13	0.175	0.702	0.123	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18.6	150	1200
14	0.167	0.666	0.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub> 0.5	150	1200
15	0.167	0.666	0.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> 0.1	150	1200
16	0.167	0.666	0.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5	150	1200
17	0.167	0.666	0.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0	150	1200
18	0.167	0.666	0.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO 0.5	150	1200

## 【0028】

## 【表2】

実施例	7				8		
	D μm	A μm	L μm	W μm	平均 D/A 比	平均 D/L 比	平均 D/W 比
1	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 15	0.5 ~ 10	0.03	0.02	0.04
2	0.2 ~ 2	1.4 ~ 18	2 ~ 20	1 ~ 15	0.07	0.06	0.08
3	0.1 ~ 1.5	0.3 ~ 20	1 ~ 25	0.5 ~ 15	0.04	0.03	0.06
4	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 14	0.5 ~ 10	0.02	0.02	0.03
5	0.2 ~ 2	1.4 ~ 18	2 ~ 20	1 ~ 15	0.06	0.05	0.08
6	0.2 ~ 2	1.4 ~ 25	2 ~ 30	1 ~ 20	0.06	0.06	0.07
7	0.1 ~ 1	0.3 ~ 17	1 ~ 25	0.5 ~ 12	0.03	0.02	0.05
8	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 17	0.5 ~ 10	0.03	0.02	0.05
9	0.2 ~ 2	1.4 ~ 16	2 ~ 25	1 ~ 10	0.10	0.07	0.14
10	0.1 ~ 1.5	0.3 ~ 20	1 ~ 25	0.5 ~ 15	0.05	0.04	0.06
11	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 17	0.5 ~ 10	0.03	0.02	0.04
12	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 16	0.5 ~ 11	0.04	0.03	0.05
13	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 16	0.5 ~ 10	0.03	0.02	0.04
14	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 15	0.5 ~ 12	0.03	0.02	0.04
15	0.1 ~ 1	0.6 ~ 13	1 ~ 20	0.3 ~ 8	0.03	0.02	0.06
16	0.1 ~ 1	0.3 ~ 12	1 ~ 16	0.5 ~ 9	0.03	0.02	0.05
17	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 14	0.5 ~ 10	0.02	0.02	0.04
18	0.1 ~ 1	0.3 ~ 13	1 ~ 17	0.5 ~ 11	0.03	0.02	0.05

## 【0029】

【発明の効果】本発明により得られる板状酸化物誘電体粒子は異方的な形状を有することから、誘電特性に異方性のある新規な材料の原料として有用である。また、複

30

合材料の原料として用いた場合、補強効果による機械的

特性の向上という点からも有用である。

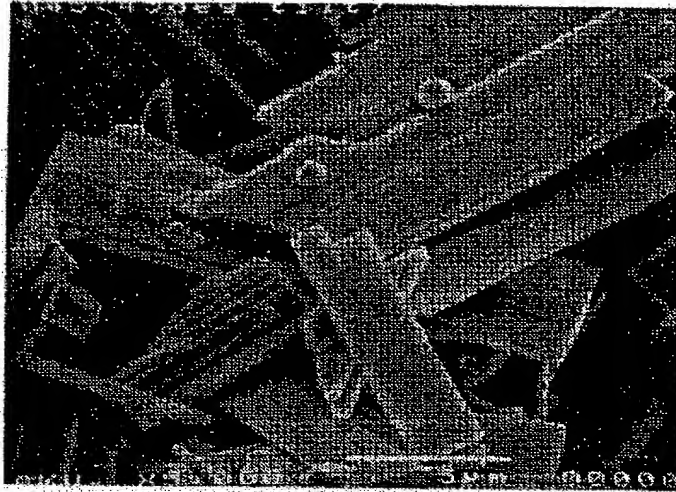
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の板状酸化物誘電体粒子の粒子構造を示す図面に代わる電子顕微鏡写真図である。

【図2】本発明の板状酸化物誘電体粒子の粒子構造を示す図面に代わる電子顕微鏡写真図である。

【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真

